

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09241038 A**(43) Date of publication of application: **16.09.97**

(51) Int. Cl.

C03C 17/25**B01J 21/06****B01J 35/02****C04B 41/87**(21) Application number: **08323516**(22) Date of filing: **19.11.96**(30) Priority: **22.12.95 JP 07354649**(71) Applicant: **TOTO LTD**(72) Inventor: **KOJIMA EIICHI
HAYAKAWA MAKOTO****(54) PHOTOCATALYTIC HYDROPHILIC MEMBER
AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain antifogging property, improved vision and easy cleaning property for a long time by forming a surface layer containing photocatalytic oxide particles having a specified grain size on the surface of a base body and exciting the layer with light to render the surface to be hydrophilic.

SOLUTION: A surface layer containing photocatalytic oxide particles having 100 to 800nm average particle size (e.g. anatase-type titanium oxide) is formed on the surface of a substrate (e.g. glass and tile). A light source such as a fluorescent light and mercury lamp is used for excitation with light, and the illuminance of the exciting light is preferably $\geq 0.01 \text{ mW/cm}^2$. As for hydrophilicity, it is preferable to obtain wettability of $>10^\circ$ contact angle with water. The hydrophilic member is formed, for example, by preparing a coating liquid having dispersion of photocatalytic titanium oxide particles, applying the liquid

by spray coating or the like on the substrate surface, calcining the layer at a temp. higher than the temp. that the layer can be changed into a photocatalytic oxide to fix the surface layer to the substrate. Metals such as Ag, Cu and Zn can be added to the surface layer to kill germs depositing on the surface.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241038

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/25			C 0 3 C 17/25	A
B 0 1 J 21/06			B 0 1 J 21/06	M
35/02			35/02	J
C 0 4 B 41/87			C 0 4 B 41/87	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-323516	(71) 出願人	000010087 東陶機器株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)11月19日	(72) 発明者	小島 栄一 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-354649	(72) 発明者	早川 信 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)12月22日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 光触媒性親水性部材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 表面を長期にわたり親水性の状態に維持できる部材の提供。

【解決手段】 基材表面に、平均結晶子径800nm未満の光触媒性酸化物粒子を含有する表面層が形成されていることを特徴とする光触媒性親水性部材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に、平均結晶子径800nm未満の光触媒性酸化粒子を含有する表面層が形成されており、前記光触媒性酸化粒子の光励起に応じて前記表面層が親水性を呈することを特徴とする光触媒性親水性部材。

【請求項2】 基材表面に、平均結晶子径300nm以下の光触媒性酸化粒子を含有する表面層が形成されており、前記光触媒性酸化粒子の光励起に応じて前記表面層が親水性を呈することを特徴とする光触媒性親水性部材。

【請求項3】 前記表面層の膜厚は100～800nmであることを特徴とする請求項1、2に記載の光触媒性親水性部材。

【請求項4】 前記光触媒性酸化粒子の比表面積は30m²/g以上であることを特徴とする請求項1、2に記載の光触媒性親水性部材。

【請求項5】 前記基材は耐熱性材料であることを特徴とする請求項1～4に記載の光触媒性親水性部材。

【請求項6】 前記基材はタイルであることを特徴とする請求項5に記載の光触媒性親水性部材。

【請求項7】 前記基材はガラスであることを特徴とする請求項5に記載の光触媒性親水性部材。

【請求項8】 基材表面を酸化チタンゾルで被覆する工程、90℃以下の温度で焼成する工程を含む請求項1～6に記載の光触媒性親水性部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、部材表面を高度の親水性にし、かつ維持する技術に関する。より詳しくは、本発明は、鏡、レンズ、ガラス、プリズムその他の透明部材の表面を高度に親水化することにより、部材の曇りや水滴形成を防止する防曇技術に関する。本発明は、また、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面を高度に親水化することにより、表面が汚れるのを防止し、又は表面を自己浄化（セルフクリーニング）し若しくは容易に清掃する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】寒冷時に自動車その他の乗物の風防ガラスや窓ガラス、建物の窓ガラス、眼鏡のレンズ、および各種計器盤のカバーガラスが凝縮湿分で曇るのはしばしば経験されることである。また、浴室や洗面所の鏡や眼鏡のレンズが湯気で曇ることも良く遭遇される。更に、車両の風防ガラスや窓ガラス、建物の窓ガラス、車両のバックミラー、眼鏡のレンズ、マスクやヘルメットのシールドが降雨や水しぶきを受け、離散した多数の水滴が表面に付着すると、それらの表面は曇り、ぼやけ、斑模様になり、或いは曇り、やはり可視性が失われる。本発明でいう“防曇”の用語は上記光学的障害を防止する技術を広く意味する。言うまでもなく、上記“曇り”は安

全性や種々の作業の能率に深い影響を与える。例えば、車両の風防ガラスや窓ガラス、車両のバックミラーが、寒冷時や雨天に曇り或いは曇ると、視界の確保が困難となり、交通の安全性が損なわれる。内視鏡レンズや歯科用歯鏡が曇ると、的確な診断、手術、処置の障害となる。計器盤のカバーガラスが曇るとデータの読みが困難となる。

【0003】上記“曇り”の解消のために、表面を親水性にすることが提案されている。例えば、実開平3-129357号には、基材の表面にポリマー層を設け、この層に紫外線を照射した後アルカリ水溶液により処理することにより高密度の酸性基を生成し、これによりポリマー層の表面を親水性にすることからなる鏡の防曇方法が開示されている。しかし、この方法で得られる程度の酸性基では、表面極性が充分でなく、表面に付着する汚染物質により時間が経つにつれて表面は親水性を失い、防曇性能が次第に失われるものと考えられる。

【0004】他方、建築及び塗料の分野においては、環境汚染に伴い、建築外装材料や屋外建築物やその塗膜の汚れが問題となっている。大気中に浮遊する煤塵や粒子は晴天には建物の屋根や外壁に堆積する。堆積物は降雨に伴い雨水により流され、建物の外壁を流下する。更に、雨天には浮遊煤塵は雨によって持ち運ばれ、建物の外壁や屋外建築物の表面を流下する。その結果、表面には、雨水の道筋に沿って汚染物質が付着する。表面が乾燥すると、表面には縞状の汚れが現れる。建築外装材料や塗膜の汚れは、カーボンブラックのような燃焼生成物や、都市煤塵や、粘土粒子のような無機質物質の汚染物質からなる。このような汚染物質の多様性が防汚対策を複雑にしているものと考えられている（橋高義典著“外壁仕上材料の汚染の促進試験方法”、日本建築学会構造系論文報告集、第404号、1989年10月、p. 15-24）。

【0005】従来の通念では、上記建築外装などの汚れを防止するためにはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のような撥水性の塗料が好ましいと考えられていたが、最近では、疎水性成分を多く含む都市煤塵に対しては、塗膜の表面を出来るだけ親水性にするのが望ましいと考えられている（高分子、44巻、1995年5月号、p. 307）。そこで、親水性のグラフトポリマーで建物を塗装することが提案されている（新聞“化学工業日報”、1995年1月30日）。報告によれば、この塗膜は水との接触角に換算して30～40°の親水性を呈する。しかしながら、粘土鉱物で代表される無機質塵埃の水との接触角は20°から50°であり、水との接触角が30～40°のグラフトポリマーに対して親和性を有しその表面に付着しやすいので、このグラフトポリマーの塗膜は無機質塵埃による汚れを防止することができないと考えられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の如く、部材表面を親水性にすることにより、部材の曇りや水滴形成を防止したり、また、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面が汚れるのを防止し、又は表面を自己浄化（セルフクリーニング）し若しくは容易に清掃することができる提案は存在するものの、表面を高度の親水性に長期にわたり維持できないため、その効果は充分でなかった。そこで、本発明では、上記事情に鑑み、表面を長期にわたり高度の親水性に維持できる部材を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段、及び作用】本発明では、基材表面に、平均結晶子径800nm未満、より好ましくは平均結晶子径300nm以下の光触媒性酸化チタン粒子を含有する表面層が形成されており、前記光触媒性酸化チタンの光励起に応じて前記表面層が親水性を呈することを特徴とする光触媒性親水性部材を提供する。このようにすることで、光触媒性酸化チタン粒子を光励起すると、部材の表面が親水化されるようになる。この現象は以下に示す機構により進行すると考えられる。すなわち、光触媒の価電子帯上端と伝導電子帯下端とのエネルギーギャップ以上のエネルギーを有する光が光触媒性酸化チタンに照射されると、光触媒の価電子帯中の電子が励起されて伝導電子と正孔が生成し、そのいずれかまたは双方の作用により、おそらく表面に極性が付与され、水や水酸基等の極性成分が集められる。そして伝導電子と正孔のいずれかまたは双方と、上記極性成分の協調的な作用により、吸着表面と表面に化学的に吸着した汚染物質との化学結合を切断すると共に、表面に化学吸着水が吸着し、さらに物理吸着水層がその上に形成されるのである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明における親水性とは、水との接触角に換算して30°以下、好ましくは10°以下の濡れ性を呈する状態をいう。部材表面が水との接触角に換算して、30°以下、より好ましくは10°以下の状態であれば、空気中の湿分や湯気が結露しても、凝縮水が個々の水滴を形成せず一様な水膜になる傾向が顕著になる。従って、表面に光散乱性の曇りを生じない傾向が顕著になる。同様に、窓ガラスや車両用バックミラーや車両用風防ガラスや眼鏡レンズやヘルメットのシールドが降雨や水しぶきを浴びた場合に、離散した目障りな水滴が形成されずに、高度の視界と可視性を確保し、車両や交通の安全性を保証し、種々の作業や活動の能率を向上させる効果が飛躍的に向上する。また、部材表面が水との接触角に換算して30°以下の状態であれば、都市煤塵、自動車等の排気ガスに含有されるカーボンブラック等の燃焼生成物、油脂、シーラント溶出成分等の疎水性汚染物質が付着しにくく、付着しても降雨や水洗により簡単に落せる状態になる。

【0009】部材表面が上記高度の親水性を維持できれば、上記防曇効果、表面清浄化効果の他、帯電防止効果（ほこり付着防止効果）、断熱効果、水中での気泡付着防止効果、熱交換器における効率向上効果、生体親和性効果等が発揮されるようになる。

【0010】本発明が適用可能な基材としては、上記防曇効果を期待する場合には透明な部材であり、その材質はガラス、プラスチック等が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、車両用バックミラー、浴室用鏡、洗面所用鏡、歯科用鏡、道路鏡のような鏡；眼鏡レンズ、光学レンズ、写真機レンズ、内視鏡レンズ、照明用レンズ、半導体用レンズ、複写機用レンズのようなレンズ；プリズム；建物や監視塔の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗物の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、スノーモービル、オートバイ、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗物の風防ガラス；防護用ゴーグル、スポーツ用ゴーグル、防護用マスクのシールド、スポーツ用マスクのシールド、ヘルメットのシールド、冷凍食品陳列ケースのガラス；計測機器のカバーガラス、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。本発明が適用可能な基材としては、上記表面清浄化効果を期待する場合にはその材質は、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層体が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、交通標識、各種表示装置、広告塔、道路用防音壁、鉄道用防音壁、橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、碼子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニールハウス、車両用照明灯のカバー、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用用品、食器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。本発明が適用可能な基材としては、上記帯電防止効果を期待する場合にはその材質は、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層体が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、ブラウン管、磁気記録メディア、光記録メディア、光磁気記録メディア、オーディオテープ、ビデオテープ、アナログレコード、家庭用電気製品のハウジングや部品や外装及び塗装、OA機器製品のハウジングや部品や外装及び塗装、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。

む。

【0011】光触媒性酸化物は、酸化物結晶の伝導電子帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）の光（励起光）を照射したときに、価電子帯中の電子の励起（光励起）によって、伝導電子と正孔を生成しうる酸化物をいい、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、三酸化ニビスマス、三酸化タングステン、酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウム等が好適に利用できる。ここで光触媒性酸化物の光励起に用いる光源としては、蛍光灯、白熱電灯、メタルハライドランプ、水銀ランプのような室内照明、太陽、それらの光源からの光を低損失のファイバーで誘導した光源等が好適に利用できる。光触媒性酸化物の光励起により、基材表面が高度に親水化されるためには、励起光の照度は、 0.001 mW/cm^2 以上あればよいが、 0.01 mW/cm^2 以上だと好ましく、 0.1 mW/cm^2 以上だとより好ましい。

【0012】上記表面層の膜厚は、特に基材が透明である場合は、 200 nm 以下にするのが好ましい。そうすれば、光の干渉による表面層の発色を防止することができる。また表面層が薄ければ薄いほど部材の透明度を確保することができる。更に、膜厚を薄くすれば表面層の耐摩耗性が向上する。上記表面層の表面に、更に、親水化可能な耐摩耗性又は耐食性の保護層や他の機能膜を設けてもよい。上記表面層は、基材と比較して屈折率があり高くないのが好ましい。好ましくは表面層の屈折率は2以下であるのがよい。そうすれば、基材と表面層との界面における光の反射を抑制できる。基材がナトリウムのようなアルカリ網目修飾イオンを含むガラスや施釉タイルの場合には、基材と上記表面層との間にシリカ等の中間層を形成してもよい。そうすれば、焼成中にアルカリ網目修飾イオンが基材から表面層へ拡散するのが防止され、光触媒機能がよりよく発揮される。上記表面層にはAg、Cu、Znのような金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、表面に付着した細菌を死滅させることができる。更に、この表面層は、黴、藻、苔のような微生物の成長を抑制する。従って、微生物起因の部材表面の汚れ付着がより有効に抑制されるようになる。上記表面層にはPt、Pd、Rh、Ru、Os、Irのような白金族金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、光触媒による酸化活性を増強させることができ、部材表面に付着した汚染物質の分解を促進する。

【0013】親水性部材の形成方法は、例えば光触媒性酸化チタン粒子を分散した塗布液を調製し、前記塗布液を基材表面上に、スプレーコーティング、フローコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング等の方法で塗布後、焼成等の方法で表面層を基材に固定する。

【0014】親水性部材を形成する他の方法においては、例えばテトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタン；チタンキレート、アセテートチタン；硫酸チタン、四塩化チタン等の溶解性無機チタン化合物；水酸化チタン；無定型酸化チタンなどの結晶性酸化チタンの前駆体を基材表面上に、スプレーコーティング、フローコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、電子ビーム蒸着等の方法で塗布、乾燥後、さらに光触媒性酸化チタンの上記前駆体が、光触媒性酸化物に変化する温度（アナターゼ型酸化チタンの結晶化温度）以上の温度で焼成し、表面層を基材に固定する。

【0015】

【実施例】

実施例1. 15 cm 角の施釉タイル表面に、アンモニア解膠型のアナターゼ型酸化チタンゾル（多木化学製A-6、溶質濃度6重量%、平均結晶子径 8 nm ）をスプレーコーティング法にて塗布し、 $110 \sim 900^\circ \text{C}$ で焼成し試料を得た。このときの膜厚は $0.24 \mu \text{m}$ になるようにした。焼成直後の試料の親水性は図1に示すようにいずれの温度でも 20° を下回った。得られた試料を暗所に1週間放置した後、三共電気のブラックライトブルー（BLB）ランプを紫外線照度 0.3 mW/cm^2 で照射し、照射時間に対する水との接触角の変化を測定した。水との接触角の測定は接触角測定器（協和界面科学、CA-X150）により、マイクロシリンジから水滴を滴下後、30秒後の値で求めた。ここで比較のため、通常の施釉タイルについても同様に紫外線照度 0.3 mW/cm^2 のBLBランプを照射し、照射時間に対する水との接触角の変化を測定した。

【0016】その結果、図2に示すように、通常の施釉タイルについては変化が認められなかったのに対し、実施試料では $110 \sim 800^\circ \text{C}$ で焼成した試料については1時間以上のBLBランプ照射で 20° 未満まで親水性が回復した。また 900°C で焼成した試料も施釉タイルと比較すると若干親水性が回復する傾向を示した。

【0017】また、表1に $110 \sim 900^\circ \text{C}$ で焼成した試料におけるアナターゼ型酸化チタン（A-6）の平均結晶子径を示す。ここで平均結晶子径は粉末X線回折法により、アナターゼ型酸化チタンの最強ピークの積分幅を求め、その値をシェラー式に代入することより算出した。その結果、 900°C では平均結晶子径が 800 nm 程度まで成長しており、このことが親水性回復力を弱めたと考えられる。したがって、焼成後の部材を構成する酸化チタンの平均結晶子径は 800 nm 未満であることが好ましいといえる。

【0018】

【表1】

温度 (℃)	A-6 (nm)	STS-11 (nm)
110	8	17
400	18	18
700	12	21
800	36	35
900	800	380
1000	—	>1000

【0019】実施例2. 15cm角の施釉タイル表面に、アンモニア解膠型のアナターゼ型酸化チタンゾル（石原産業製STS-11、溶質濃度35重量%、平均結晶子径17nm、比表面積60m²/g）をスプレーコーティング法にて塗布し、110～1000℃で焼成し試料を得た。このときの膜厚は0.80μmになるようにした。焼成直後の試料の親水性は図5に示すようにいずれの温度でも30°を下回った。得られた試料を暗所に1週間放置した後、紫外線照度0.3mW/cm²のBLBランプを照射し、照射時間に対する水との接触角の変化を測定した。

【0020】その結果、図6に示すように、110～900℃で焼成した試料については1時間以上のBLBランプ照射で15°未満まで親水性が回復した。また、表1に110～900℃で焼成した試料における酸化チタン（STS-11）の平均結晶子径を示す。その結果、900℃では平均結晶子径が300nm程度まで成長しているにもかかわらず、良好な親水性回復性を示すことが判明した。したがって、焼成後の部材を構成する酸化チタンの平均結晶子径が少なくとも300nm以下ならば、良好な親水性回復性を示すといえる。

【0021】次に、800℃で焼成した試料について、表面にサラダ油を塗布し、試料表面を水平姿勢に保持しながら試料を水槽に満した水の中に浸漬し、指で軽く擦ったところ、サラダ油は丸まって油滴となり、試料表面から釈放されて浮上した。

【0022】実施例3. 15cm角の施釉タイル表面に、実施例1で用いた酸化チタンゾルを塗布し、110～900℃で焼成し試料を得た。このときの膜厚は0.80μmになるようにした。焼成直後の試料の親水性は図3に示すようにいずれの温度でも20°を下回った。得られた試料を暗所に1週間放置した後、紫外線照度0.3mW/cm²のBLBランプを照射し、照射時間に対する水との接触角の変化を測定した。ここで比較のため、通常の施釉タイルについても同様に紫外線照度0.3mW/cm²のBLBランプを照射し、照射時間に対する水との接触角の変化を測定した。

【0023】その結果、図4に示すように、通常の施釉タイルについては変化が認められなかったのに対し、実施試料では110～800℃で焼成した試料については

* 1時間以上のBLBランプ照射で20°未満まで親水性が回復した。また900℃で焼成した試料についても30°程度まで親水性が回復した。

【0024】実施例4. 15cm角の施釉タイル表面に、硝酸解膠型の酸化チタンゾル（日産化学製TA-15、溶質濃度10重量%、平均結晶子径12nm）をスプレーコーティング法にて塗布し、110～800℃で焼成し試料を得た。このときの膜厚は0.12μmになるようにした。焼成直後の試料の親水性は図7に示すようにいずれの温度でも30°を下回った。得られた試料を暗所に1週間放置した後、紫外線照度0.3mW/cm²のBLBランプを照射し、照射時間に対する水との接触角の変化を測定した。

【0025】その結果、図8に示すように、110～800℃で焼成した試料について、1時間以上のBLBランプ照射で15°未満まで親水性が回復した。また、実施例1、2、4を比較することにより、以下2つのことが判明した。

(1) 少なくとも膜厚0.12～0.80μmにおいては、膜厚に関係なく、紫外線の照射により親水性が回復する。

(2) アルカリ解膠型の酸化チタンゾル、酸性解膠型の酸化チタンゾルのいずれを用いても、紫外線の照射により親水性は回復する。

【0026】実施例5. 15cm角の施釉タイル表面に、アンモニア解膠型の酸化チタンゾル（多木化学製A-6、溶質濃度6重量%、平均結晶子径8nm）を、スプレーコーティング法にて塗布し、800℃で1時間焼成し試料を得た。このときの膜厚は0.3μmになるようにした。焼成直後の試料の水との接触角は15°であった。得られた試料を暗所に1週間放置した後、紫外線照度0.03mW/cm²のBLBランプを照射し、照射時間に対する水との接触角の変化を測定した。その結果、図9に示すように、かかる微弱な紫外線照度においても、1日程度のBLBランプ照射で19°程度まで親水性が回復した。

【0027】実施例6. 10cm角の石英ガラス基材表面に、アンモニア解膠型のアナターゼ型酸化チタンゾル（石原産業製STS-11、溶質濃度35重量%、平均結晶子径17nm、比表面積60m²/g）をスプレ

ーコーティング法にて塗布し、800℃で焼成し試料を得た。このときの膜厚は0.12μmになるようにした。焼成直後の試料の水との接触角は8°であった。得られた試料を暗所に1週間放置した後、紫外線照度0.3mW/cm²のBLBランプを照射し、照射時間に対する水との接触角の変化を測定した。1時間のBLBランプ照射で10°まで親水性が回復した。またこの実施試料に息をふきかけたところ曇りは生じなかった。

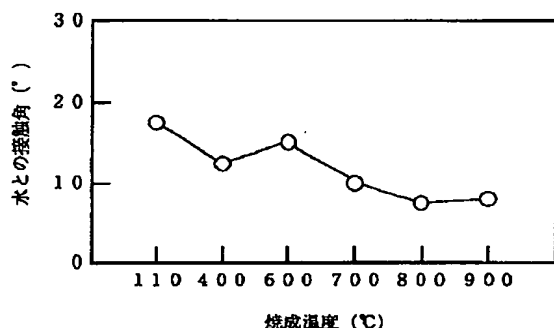
【0028】

【発明の効果】本発明によれば、光触媒を励起する光を照射する毎に、部材の表面は親水性を呈するようになるので、防曇性、視界向上性、水洗や降雨による易洗浄性等が長期にわたり発揮されるようになる。

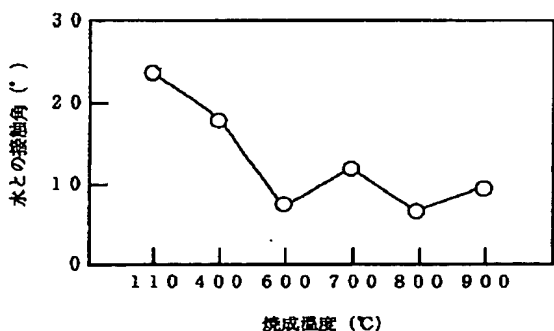
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る、焼成直後の試料表面の水との接触角と、焼成温度との関係を示す図。

【図1】



【図3】



*【図2】本発明の実施例に係る、試料表面の水との接触角と、紫外線照射時間との関係を示す図。

【図3】本発明の実施例に係る、焼成直後の試料表面の水との接触角と、焼成温度との関係を示す図。

【図4】本発明の実施例に係る、試料表面の水との接触角と、紫外線照射時間との関係を示す図。

【図5】本発明の実施例に係る、焼成直後の試料表面の水との接触角と、焼成温度との関係を示す図。

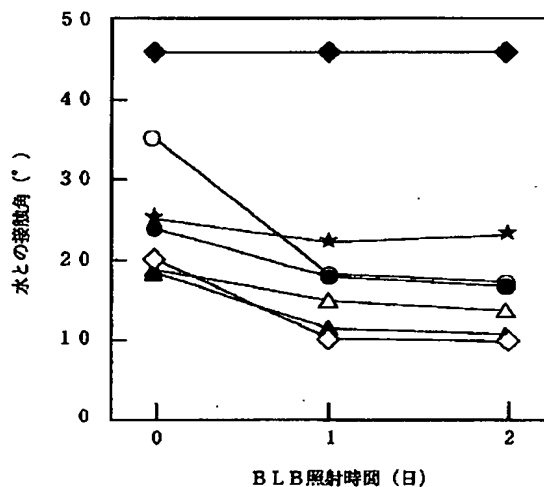
【図6】本発明の実施例に係る、試料表面の水との接触角と、紫外線照射時間との関係を示す図。

【図7】本発明の実施例に係る、焼成直後の試料表面の水との接触角と、焼成温度との関係を示す図。

【図8】本発明の実施例に係る、試料表面の水との接触角と、紫外線照射時間との関係を示す図。

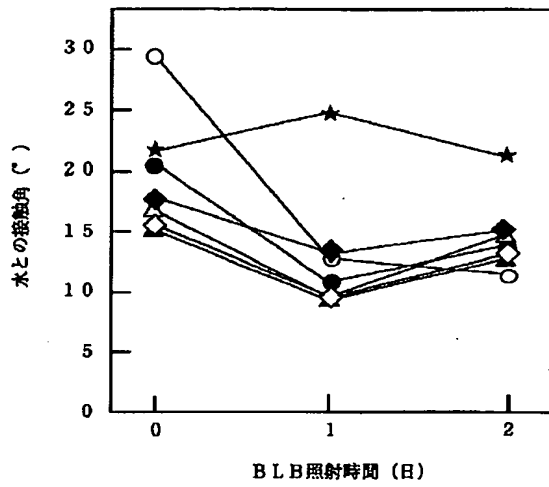
【図9】本発明の実施例に係る、試料表面の水との接触角と、紫外線照射時間との関係を示す図。

【図2】

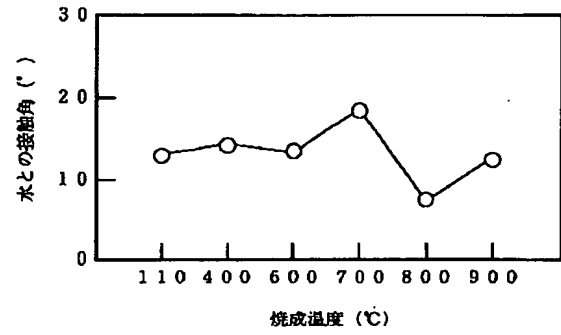


- ★ 900℃
- 800℃
- 700℃
- △ 600℃
- ▲ 400℃
- ◇ 110℃
- ◆ 施釉タイルのみ

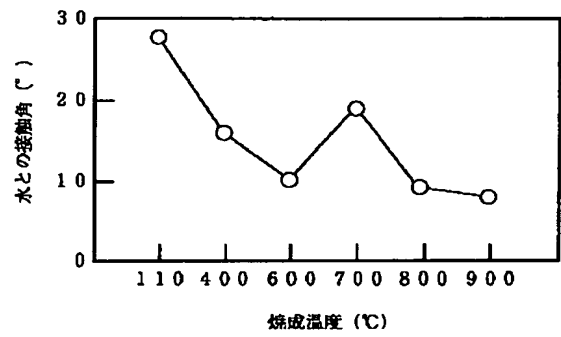
【図4】



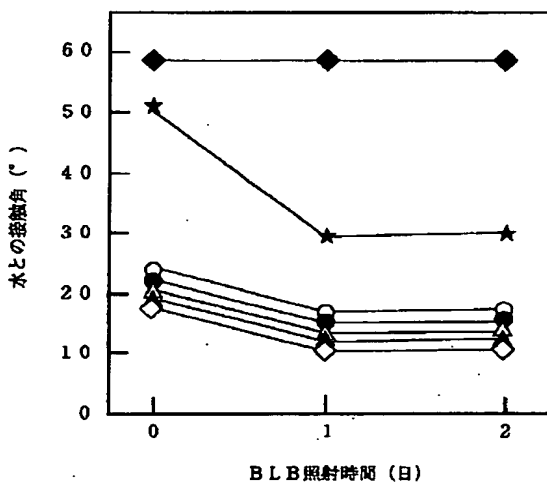
【図5】



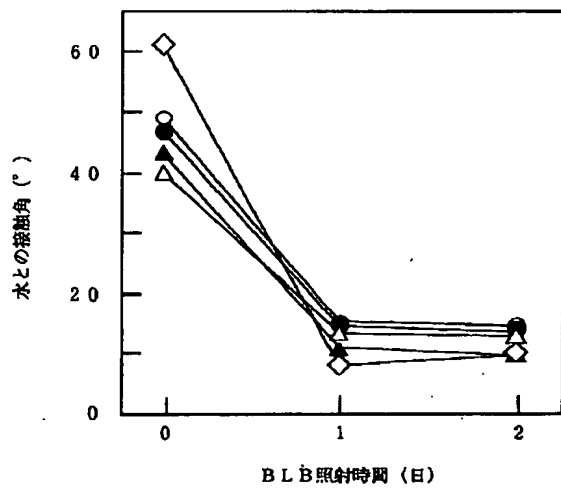
【図7】



【図6】



【図8】



【図9】

